

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

【公報種別】再公表特許(A1)

(11)【国際公開番号】WO99/29488

【発行日】平成12年8月8日(2000. 8. 8)

(54)【発明の名称】磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム

(51)【国際特許分類第7版】

B29C 55/12

C08J 5/18

G11B 5/73

// B29K 67:00

B29L 7:00

【審査請求】未請求

【予備審査請求】未請求

【全頁数】23

【出願番号】特願平11-530615

(21)【国際出願番号】PCT/JP98/05443

(22)【国際出願日】平成10年12月2日(1998. 12. 2)

(43)【国際公開日】平成11年6月17日(1999. 6. 17)

(31)【優先権主張番号】特願平9-341231

(32)【優先日】平成9年12月11日(1997. 12. 11)

(33)【優先権主張国】日本(JP)

(81)【指定国】EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, P
T, SE), JP, KR, US

(71)【出願人】

【氏名又は名称】帝人株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)【発明者】

【氏名】古関 雅文

【住所又は居所】神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72)【発明者】

【氏名】渡辺 秀明

【住所又は居所】神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】前田 純博

要約

(57)【要約】

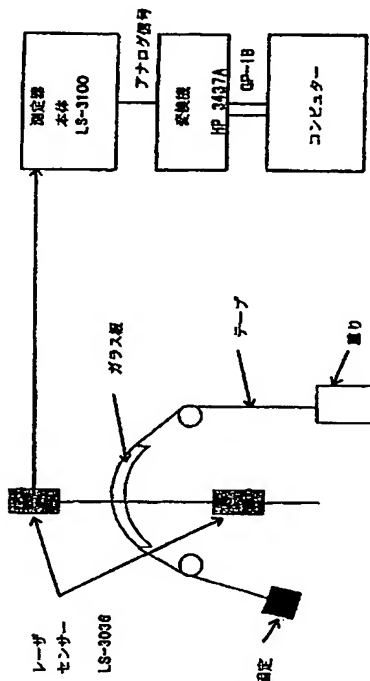
本発明は厚みが $7\mu\text{m}$ 未満の二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルムの横方向の熱膨張係数 $\alpha_t(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ と横方向の湿度膨張係数 $\alpha_h(\times 10^{-6}/\%RH)$ 及びフィルム縦方向に荷重(g)をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率 $P(\text{ppm}/g)$ が下記式

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 10$$

を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムであり、フィル

ムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない、トラックずれによるエラーレート発生がなく、かつ出力特性に優れた磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープとして有用である。

図 1



請求の範囲

【特許請求の範囲】

1. 厚みが7 μ m未満の二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$)及びフィルム縦方向に荷重(g)をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率P(ppm/g)が下記式

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 10$$

を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

2. フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$)及びフィルム縦方向に荷重(g)をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率P(ppm/g)が下記

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 5$$

式

を満足する範囲にある請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

3. フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)が $-5 \sim +20$ ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)以下であり、横方

向の湿度膨張係数 $\alpha_h (\times 10^{-6} / \%RH)$ が $5 \sim 20 (\times 10^{-6} / \%RH)$ である請求項1または2記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

4. フィルム横方向の収縮率 $P (\text{ppm} / g)$ が $3 \sim 10 (\text{ppm} / g)$ である請求項1または2記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

5. フィルムの縦方向のヤング率が $650 \text{kg} / \text{mm}^2$ 以上、横方向のヤング率が $400 \sim 800 \text{kg} / \text{mm}^2$ である請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

6. フィルム縦方向の、 65°C で無加重下9日間保持したときの熱収縮率が 0.01% 以下である請求項5記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

7. フィルム中に平均粒径 $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の不活性微粒子を $0.05 \sim 0.5$ 重量%含有する請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

8. フィルム中に平均粒径 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の不活性微粒子を小粒子として $0.05 \sim 0.4$ 重量%含有し、さらに平均粒径 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の不活性微粒子を大粒子として $0.005 \sim 0.4$ 重量%含有する請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

9. フィルム中の大粒子と小粒子の平均粒径の差が $0.2 \mu\text{m}$ 以上である請求項7記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

10. ポリエステルがポリエチレン-2,6-ナフタレートである請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

11. 磁性層を塗布する側のフィルム表面の表面粗さ W_{ra} が $2.0 \sim 6.0 \text{nm}$ である請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

12. フィルムが塗布型磁気記録媒体のベースフィルムである請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

13. フィルムがデジタル記録方式の磁気記録媒体のベースフィルムである請求項1記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

14. フィルムがデータストレージ用磁気記録媒体のベースフィルムである請求項1、12または13記載の磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルム 技術分野 本発明は磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくはフィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートが少ない磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープのベースフィルムとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

技術背景 ポリエステルフィルムは優れた熱、機械特性から、磁気記録媒体用、電気絶縁材用、包装材料用など広い分野で用いられている。

近年、磁気記録媒体については、従来のアナログ記録方式のものに比して高画質、高音質の記録・再生が可能なデジタル記録方式の記録媒体の開発が進められている。このデジタル記録方式の媒体では、高画質、高音質化とともに、高容量化、高密度化、記録時間の長時間化、カセットサイズのコンパクト化が進められ、それに伴ってベースフィルムへの特性要求も厳しいものとなっている。

記録時間の長時間化、カセットサイズのコンパクト化としては、磁気テープ厚みの薄膜化、ひいてはベースフィルムの薄膜化が必要になる。しかし、磁気テープの厚みが薄くなると、テープの剛性が低下し、記録・再生時に磁気ヘッドとの接触状態が悪化し、高画質、高音質の特性を得るのが難しくなる。また、高容量化、高密度化として、特にQIC(Quarter Inch Cartridge)、DLT(Digital Liner Tape)等リニアトラック方式を採用するデータストレージの用途では、トラックピッチを非常に狭くしており、テープ幅方向での寸法変化によって、トラックずれを引き起こし、エラーとなってしまうという問題をかかえている。これらの寸法変化は、磁気テープ使用下での温度、湿度変化によるものと、最近のドライブの小型化によって生じているテープの走行テンションの変動によって生じるテープ幅変動から生じていると推定されるが、個々のファクターがどの程度影響するか、今だに解明されておらず、磁気テープの高容量化、高密度化時の問題となっている。

発明の開示 本発明の目的は、上記の問題を解決し、フィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない磁気記録媒体のベースとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、リニアトラック方式のデジタルデータストレージ用途において、トラックずれによるエラーレートが発生しにくく、出力特性を向上した磁気記録媒体のベースに有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

本発明の目的は、本発明によれば、厚みが7 μ m未満の二軸配向ポリエステルフィルムであって、該フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$)及びフィルム縦方向に荷重(g)

をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率P(ppm/g)が下記式

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 10$$

を満足する範囲にあることを特徴とする磁気記録媒体用二軸配向ポリエステルフィルムによって達成される。

図面の簡単な説明 図1はフィルム横方向の収縮率を測定する装置の説明図である。

発明の詳細な説明 本発明におけるポリエステルとしては、芳香族ポリエステル例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレン- α , β -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等が挙げられる。これらポリエステルの中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレン- α , β -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレートが好ましく、さらにポリビニルテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートが好ましく、特にポリエチレン-2, 6-ナフタレートが好ましい。

これらポリエステルはホモポリマーが好ましいが、コポリマーであってもよい。コポリマーとしては、共重合成分が全酸成分当り、20モル%以下、更には10モル%以下であるコポリマーが好ましい。例えば、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート系のコポリマーでは、2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分が80モル%以上、更には90モル%以上、共重合酸成分(たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸等)が20モル%以下、更には10モル%以下の酸成分とエチレングリコール成分からなるコポリマーや、2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分とエチレングリコール成分が80モル%以上、更には90モル%以上、共重合グリコール成分(たとえば、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール等)が20モル%以下、更には10モル%以下のグリコール成分からなるコポリマーであることが好ましい。

また、本発明におけるポリエステルは、先に挙げたポリマの中の2種以上のポリエステルの混合体であってもかまわない。また本発明の効果を阻害しない範囲であれば、各種添加剤を含有していてもかまわない。

このようなポリエステルは通常、公知の溶融重合法によって、場合によっては該溶融重合法と固相重合法によって製造することができる。このポリエステルの固有粘度(オルソクロロフェノールを溶媒として用い、25 $^{\circ}\text{C}$ で測定した値)は0.45~0.90dl/gの範囲にあることが好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルムの横方向の熱膨張係数 α_t ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と横方向の湿度膨張係数 α_h ($\times 10^{-6}/\% \text{RH}$)及びフィルム縦方向に荷重(g)をかけたときの該荷重に対する横方向の収縮率P(ppm/g)が下記式(1)

$$1 \leq P - \frac{(\alpha_t + \alpha_h)}{10} \leq 10 \quad \dots\dots (1)$$

を満足する範囲にある必要があり、好ましくは下記式(2)

$$1 \leq P - \frac{(at - ah)}{10} \leq 5 \quad \dots (2)$$

を満足する範囲にある。

上記 $(P - (at + ah)/10)$ の値が10を超えると、磁気テープとしたときの幅方向の寸法変化が大きくなり、トラックずれを生じさせるので好ましくない。一方上記 $(P - (at + ah)/10)$ の値が1未満については、本発明で使用するポリエステルでは達成できない領域である。

本発明における横方向の熱膨張係数 $\alpha_t (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ は $-5 \sim +25 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 、さらには $-5 \sim +20 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ 、特に $-4 \sim +17 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ であることが好ましく、また横方向の湿度膨張係数 $\alpha_h (\times 10^{-6}/\%RH)$ は $5 \sim 20 (\times 10^{-6}/\%RH)$ 、さらには $7 \sim 15 (\times 10^{-6}/\%RH)$ 、特に $8 \sim 15 (\times 10^{-6}/\%RH)$ であることが好ましい。また、前記収縮率 P は $3 \sim 10 (\text{ppm/g})$ 、さらには $5 \sim 10 (\text{ppm/g})$ 、特に $5.5 \sim 9 (\text{ppm/g})$ であることが好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは厚みが $7\mu\text{m}$ 未満である必要がある。フィルムの厚みが $7\mu\text{m}$ 以上になると、テープの長時間化及びカセットサイズのコンパクト化ができなくなるので好ましくない。フィルム厚みの下限は $3\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、縦方向と横方向のヤング率の和が 1200kg/mm^2 以上、さらには 1300kg/mm^2 以上であるのが好ましい。そして、フィルム縦方向のヤング率 E_M と横方向のヤング率 E_T の比 (E_M/E_T) が $2.0 \sim 0.9$ の場合、本発明の効果がより一層顕著となる

ので好ましい。該縦方向のヤング率は $650 \sim 1100\text{kg/mm}^2$ 、さらには $650 \sim 950\text{kg/mm}^2$ 、特に $700 \sim 900\text{kg/mm}^2$ であることが好ましい。横方向のヤング率は $400 \sim 800\text{kg/mm}^2$ 、さらには $550 \sim 800\text{kg/mm}^2$ 、特に $600 \sim 750\text{kg/mm}^2$ であることが好ましい。かかるヤング率の観点から、ポリエステルとしてポリエチレン-2, 6-ナフタレートを用いると、本発明の効果がより一層顕著となるので好ましい。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、 65°C 無荷重下で9日間熱処理したときの縦方向の熱収縮率が 0.01% 以下であることが好ましい。さらに好ましくは 0.008% 以下である。この熱収縮率が大きすぎると、テープにした後、熱的非可逆変化が生じ、VTR等で記録と再生の温度が異なるとき画面にスキュー歪を生じる。またデータストレージ用テープでは、トラックずれが発生し、エラーレートの原因になるので好ましくない。

この熱収縮率を下げる手段としては、延伸後の熱処理温度(＝熱固定温度)を上げることで達成でき、この手法は本発明のフィルムを得るためには好ましい。

但し、手法としてはこの方法に限定されるものではない。

本発明における二軸配向ポリエステルフィルムは、磁性層を塗布する面の表面粗さ WRa が $2.0 \sim 6.0\text{nm}$ 、更には $3.0 \sim 5.0\text{nm}$ であることが好ましい。この表面粗さが 6.0nm を超えると、テープとしたとき磁性層面が粗化し、出力特性が低下するので好ましくない。一方、この表面粗さが 2.0nm 未満の場合、フィルム-フィルム間の滑り性が低下し、フィルムの巻き取り性が悪化するので好ましくない。

前記表面粗さ WRa は、例えばフィルム中に不活性微粒子例えば周期律表第IIA、第IIB、第IVA、第IVBの元素を含有する無機微粒子(例えば、カオリン、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素など)、シリコーン樹脂、架橋ポリスチレン等の如き耐熱性の高い高分子よりなる微粒子などを含有させることで、あるいは微細凹凸を形成する表面処理例えば易滑塗剤のコーティング処理によって調整することができる。

不活性微粒子を含有させる場合、微粒子の平均粒径は $0.05 \sim 0.8\mu\text{m}$ 、更には $0.2 \sim 0.6\mu\text{m}$ 、特に $0.2 \sim 0.5\mu\text{m}$ 、就中 $0.3 \sim 0.5\mu\text{m}$ であることが好ましく、そしてこの量は $0.05 \sim 0.5$ 重量% (対ポリマー)

、更には $0.1 \sim 0.3$ 重量% (対ポリマー)、特に $0.1 \sim 0.2$ 重量% (対ポリマー) であることが好ましい。また、前記微粒子が大小2種の粒子からなる場合、平均粒径が $0.05 \sim 0.3\mu\text{m}$ 、更には 0.1

～0.3 μm 、特に0.1～0.2 μm の微粒子を小粒子として0.05～0.4重量%(対ポリマー)、更には0.1～0.3重量%(対ポリマー)、特に0.1～0.2重量%(対ポリマー)用い、かつ平均粒径が0.3～1.0 μm 、更には0.3～0.8 μm 、特に0.4～0.6 μm の微粒子を大粒子として0.005～0.4重量%(対ポリマー)、更には0.01～0.3重量%(対ポリマー)、特に0.01～0.03重量%(対ポリマー)用いることが好ましい。そして大粒子と小粒子の平均粒径の差は0.2 μm 以上、更には0.3 μm 以上、特に0.4 μm 以上であることが好ましい。この平均粒径の差は、巻き取り性と電磁変換特性の両方を満足させるのに有利である。

前記不活性微粒子をポリエステルに含有させる方法としては、例えばグリコール成分であるエチレングリコールに微粒子をスラリーの形で均一分散させ、得られるエチレングリコールスラリーを反応原料の一部として用いるのが好ましい。

また、粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルと混合し、ベント式2軸混練押出機を用いて混練する方法も用いることができる。

粒子の含有量を調節する方法としては、上記の方法で高濃度のマスターポリマーを作っておき、これを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリマーで希釈して粒子含有量を調節する方法が有効である。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、公知の方法に準じて製造することができるが、次の方法で製造するのが好ましい。

ポリエステルを熔融押出し、好ましくは融点(T_m : $^{\circ}\text{C}$)ないし(T_m+70) $^{\circ}\text{C}$ の温度で熔融押出し、急冷固化して未延伸フィルムとし、さらに該未延伸フィルムを一軸方向(縦方向または横方向)に(T_g-10) $^{\circ}\text{C}$ ～(T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ の温度(但し、 T_g :ポリエステルのガラス転移温度)で所定の倍率に延伸し、次いで上記延伸方向と直角方向(一段目が縦方向の場合には二段目は横方向となる)に T_g ～(T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ の温度で所定の倍率に延伸し、更に熱固定処理する方法を用いて製造することができる。その際、熔融押出しでは、ポリマー流路に高精度フィルター、スタティックミキサー、ギャポンプを設置し、特に高精度フィルターとしては95%濾過が10 μm 、さらに5 μm 、特に3 μm であるフィルターを用いるのが好ましい。また、延伸倍率、延伸温度、熱固定処理条件等は上記フィルムの特性から選択、決定されるが、該延伸倍率としては縦方向倍率を4～6倍、さらには4.5～5.5倍の範囲から、横方向倍率を3～6倍、さらには3.5～5.5倍の範囲から選択するのが好ましく、そして延伸温度としては縦方向延伸温度を(T_g-10) $^{\circ}\text{C}$ ～(T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ 、横方向延伸温度を T_g ～(T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲から選択するのが好ましい。また、熱固定温度としては190～250 $^{\circ}\text{C}$ の範囲から、また処理時間としては1～60秒の範囲から選択するのが好ましい。そして面積延伸倍率を9～22倍、さらには12～22倍にするのが好ましい。

かかる逐次二軸延伸法のほかに、同時二軸延伸法を用いることもできる。また逐次二軸延伸法において縦方向、横方向の延伸回数は一回に限られるものではなく、縦—横延伸を数回の延伸処理により行うことができ、その回数に限定されるものではない。例えば更に機械特性を上げたい場合には、熱固定処理前の上記二軸延伸フィルムについて、(T_g+20) $^{\circ}\text{C}$ ～(T_g+70) $^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理し、更にこの熱処理温度より10～40高い温度で縦方向または横方向に延伸し、続いて更にこの延伸温度より20～50 $^{\circ}\text{C}$ 高い温度で横方向または縦方向に延伸し、縦方向の場合総合延伸倍率を4～6倍、横方向の場合総合延伸倍率を3～6倍にすることが好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、高密度磁気記録媒体のベースフィルムとして、特にデジタル記録方式のビデオテープや、データストレージ用コンピューターテープのベースフィルムとして有用である。さらには、リニアトラック記録方式のコンピュータ用磁気テープや、データストレージ用テープ(QIC、DLT、LTO等)のベースフィルムとして有用である。

実施例 以下、実施例にもとづいて本発明をさらに説明する。尚、本発明における種々の物性値及び特性は、以下のようにして測定されたものであり、かつ定義される。また、例中の「部」は「重量部」を意味する。

(1) ヤング率 フィルムを試料巾10mm、長さ15cmに切り、チャック間100mmにして引張速度10mm/分、チャート速度500mm/分にインストロントタイプの万能引張試験装置にて引張り、得られる荷重—伸び曲線の立上り部の接線よりヤング率を計算する。

(2) フィルム表面粗さ(WRa)

WYKO社製非接触三次元粗さ計(TOPO—3D)を用いて測定倍率40倍、測定面積242 μm ×239 μm

(0.058mm²)の条件にて測定を行ない、同粗さ計に内蔵ソフトによる表面解析より、WRaは以下の式により計算され、アウトプットされる値を用いる。

$$WRa = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N |Z_{jk} - \bar{Z}| / (M \cdot N)$$

$$\text{ここで、} \bar{Z} = \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N Z_{jk} / (M \cdot N)$$

Z_{jk}は測定方向(242μm)、それと直行する方向(239μm)をそれぞれM分割、N分割したときの各方向のj番目、k番目の位置における2次元粗さチャート上の高さである。

(3) 不活性粒子の平均粒径 島津製作所製CP-50型セントリフュゲル パーティクル サイズ アナライザー(Centrifugal Particle Size Analyzer)を用いて測定する。得られる遠心沈降曲線をもとに算出する各粒径の粒径とその存在量との累積曲線から、50マスパーセント(mass percent)に相当する粒径を読み取り、この値を上記平均粒径とする。

(4) 温度膨張係数(α_t)

フィルムサンプルをフィルム横方向に長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空理工製 TMA3000にセットし、窒素雰囲気下、60℃で30分前処理し、その後室温まで降温させる。その後25℃から70℃まで2℃/分で昇温し、各温度でのサンプル長を測定し、次式より温度膨張係数(α_t)を算出する。

$$\alpha_t = \{(L_2 - L_1) \times 106 / (L_1 \times \Delta T)\}$$

ここで、L₁:45℃時のサンプル長(mm)

L₂:55℃時のサンプル長(mm)

ΔT:10(=55-45℃)

である。

(5) 湿度膨張係数(α_h)

フィルムサンプルをフィルム横方向に長さ15mm、幅5mmに切り出し、真空理工製TMA3000にセットし、窒素雰囲気下から、湿度20%RH、及び湿度80%RH一定に保ち、その時のサンプルの長さを測定し、次式にて湿度膨張係数を算出する。

$$\alpha_h = \{(L_2 - L_1) \times 106 / (L_1 \times \Delta H)\}$$

ここで、L₁:湿度20%RH時のサンプル長(mm)

L₂:湿度80%RH時のサンプル長(mm)

ΔH:60(=80-20%RH)

である。

(6) フィルムの縦方向に荷重をかけたときの横方向の収縮率P 温度22℃、湿度60%の雰囲気下において、1/2インチにスリットしたフィルムを図1に示す通りにセットする(この時、1/2インチにスリットしたフィルムの長手方向=フィルム縦方向)。1/2インチにスリットしたサンプルは、検出器にて外径が測定できるようにするため、あらかじめ表面にスパッタによって金を蒸着しておく。この状態でフィルムの片側(もう一方は固定)に20g、80g、160g、240gの重りをつけ、そのときのフィルムの幅をキーエンス製レーザー外径測定器(本体:3100型、センサー:3060型)にて測定し、各荷重における収縮率(ppm)を次式により求める。

$$\text{収縮率(ppm)} = (W_0 - W_1) \times 10^6 / W_0 \quad \text{ここで、} W_0: \text{荷重0gのときのフィルム幅方向の長さ(mm)}$$

W₁:各荷重をかけた場合のフィルムの幅方向の長さ(mm)

である。

上式によって得られた各荷重(g)における収縮率データ(ppm)から、荷重に対する収縮率(ppm/g)を算出する。尚、測定はn=10行い。その平均値で表示する。

(7) 熱収縮率 65℃に設定されたオープンの中にあらかじめ正確な長さを測定した長さ約30cm、巾

1cmのフィルムを無荷重で入れ、9日間熱処理し、その後オープンよりサンプルを取り出し、室温に戻してからその寸法の変化を読み取る。熱処理前の長さ(L₀)と熱処理による寸法変化量(ΔL)より、次式で熱収縮率を求める。

$$\text{熱収縮率} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

(8) エラーレート メディアロジック社製ML4500B、QIC用システムを用いて、下記条件にてエラーレートを測定する。

Current=15.42mA Frequency:0.25MHz Location=0 Threshold:40.0 Bad/Good/Max:1:1:1 Tracks:28 尚、エラーレート数は、測定したトラック数(=28)の平均値で表わす。

(9) 電磁変換特性 メディアロジック社製 ML4500B、QIC用システムを用いて測定する。

実施例1 平均粒径0.6μmの架橋シリコン樹脂粒子を0.01重量%、平均粒径0.1μmのアルミナ粒子を0.3重量%含有した、固有粘度(オルソクロロフェノール、25℃)0.56dl/gのポリエチレンテレフタレート(PE)を170℃で3時間乾燥した後、300℃で溶融押出し、25℃に保持したキャストドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムを得た。

このようにして得られた未延伸フィルムを75℃にて予熱し、更に低速、高速のロール間で14mm上方より830℃の表面温度のIRヒーターにて加熱して2.25倍に延伸し、急冷し、続いてステンターに供給し、110℃にて横方向に3.6倍延伸した。さらに引き続いて110℃にて予熱し、低速、高速のロール間で2.5倍に縦方向に延伸し、更にステンターに供給し、240℃で2秒間熱固定し、厚み6.0μmの二軸配向フィルムを得た。

一方、下記に示す組成物をボールミルに入れ、16時間混練、分散した後、イソシアネート化合物(バイエル社製のデスモジュールL)5重量部を加え、1時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

磁性塗料の組成: 針状Fe粒子 100部 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 15部 (積水化学製エスレック7A)

熱可塑性ポリウレタン樹脂 5部 酸化クロム 5部 カーボンブラック 5部 レシチン 2部 脂肪酸エステル 1部 トルエン 50部 メチルエチルケトン 50部 ジクロヘキサノン 50部 この磁性塗料を上記のポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に塗布厚さ2μmとなるように塗布し、次いで2500ガウスの直流磁場中で配向処理を行ない、100℃で加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理(線圧200kg/cm、温度80℃)を行ない、巻き取った。この巻き取ったロールを55℃のオープン中に3日間放置した。

さらに下記組成のバックコート層塗料を厚さ1μmに塗布し、乾燥させ、さらに6.35mm(=1' / 4)に裁断し、磁気テープを得た。

バックコート層塗料の組成: カーボンブラック 100部 熱可塑性ポリウレタン樹脂 60部 イソシアネート化合物 18部 (日本ポリウレタン工業社製コロネートL)

シリコンオイル 0.5部 メチルエチルケトン 250部 トルエン 50部 得られたフィルム及びテープの特性を表1に示す。この表から明らかなように、エラーレートが少なく、出力特性も良好であった。

実施例2 実施例1の不活性粒子の代わりに平均粒径0.1μmのシリカ粒子のみを含有させ、他は実施例1と同様にして未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを実施例1のステンター内の横方向を3.35倍として他は同様の方法で厚み6.0μmの二軸配向フィルム及びテープを得た。この結果を表1に示す。

実施例1と同様に良好な結果が得られた。

実施例3 平均粒径0.5μmの炭酸カルシウム粒子を0.015重量%、平均粒径0.

1μmのシリカ粒子を0.2重量%含有した、固有粘度0.63dl/gのポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)を180℃で5時間乾燥した後、300℃で溶融押出し、60℃に保持したキャストドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを速度差を持った2つのロール間で120℃の温度で5.5倍延伸し、更にテンターによって横方向に4.1倍延伸し、その後220℃で10秒間熱処理をした。

このようにして厚さ6μmの二軸配向フィルムを得た。または実施例1と同様にしてテープを得た。この結果を表1に示す。

実施例1と同様に良好な結果が得られた。

実施例4 実施例3において、縦延伸倍率を5.0倍、横延伸倍率を4.5倍にして(その他条件は実施例3と同一)、フィルム及びテープを得た。その結果を表1に示す。

実施例1と同様に良好な結果が得られた。

比較例1 実施例1と同様の方法で未延伸フィルムを得、このようにして得られた未延伸フィルムを75℃にて予熱し、更に低速、高速のロール間で14mm上方により830℃の表面温度のIRヒーターにて加熱し、3.2倍に延伸し、急冷した後続いてステンターに供給し、120℃にて横方向に4.2倍に延伸し、その後200℃にて10秒間熱固定し、厚み6μmのフィルムを得た。またテープは実施例1と同様にして得た。

$P-(\alpha t + \alpha h)/10$ の値が10を超えたため、トラックずれを生じ、エラーレートが悪い結果となった。

比較例2 実施例3において不活性粒子の代わりに平均粒径0.5μmの炭酸アルミニウム粒子0.1重量%、平均粒径0.1μmのシリカ粒子0.2重量%含有させ、他は同様の方法で未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを縦延伸倍率3.5倍、横延伸倍率5.7倍にして(その他の実施例3と同一)、フィルム及びテープを得た。その結果を表1に示す。

$P-(\alpha t + \alpha h)/10$ の値が10を超えたため、トラックずれが発生し、エラーレートが悪くなり、また表面積が高すぎるため、出力特性も不良だった。

表 1

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
ポリマー種類	-	PET	PET	PEN	PEN	PET	PEN
ヤング率 縦方向(MD)	kg/mm ²	800	800	900	700	550	500
横方向(TD)	kg/mm ²	480	400	580	730	730	950
フィルム厚み	μm	6	6	6	6	6	6
αt (TD)	$\times 10^6/^\circ\text{C}$	20.0	20.0	15.0	0.5	0.4	-0.1
αh (TD)	$\times 10^6/\%RH$	11.0	11.3	13.0	8.0	7.5	6.0
縦方向に荷重をかけたときの横方向の収縮率: P	ppm/g	7.0	7.2	6.0	8.5	13.0	12.0
$P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10}$	-	3.9	4.1	3.2	7.7	12.2	11.4
表面粗さ (WRa)	nm	5.5	2.5	4.5	4.5	5.7	13.0
エラーレート	ヶ/1ヶ	3	4	3	3	30	25
電磁変換特性	dB	±0 (基準)	+1	+0.5	+0.7	±0	-2.5

実施例5 平均粒径0.1μmの単分散シリカ粒子を0.2重量%、平均粒径0.6μmの炭酸カルシウム粒子を0.015重量%含有した固有粘度0.63dl/g(オルソクロロフェノール、25℃)のポリエチレン-2,6-ナフタレートを180℃で5時間乾燥した後、300℃で熔融押出し、60℃に保持したキャストドラム上で急冷固化せしめて、未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを速度差をもった2つのロール間で120℃の温度で5.

2倍延伸し、さらにテンターによって横方向に4.3倍延伸し、その後220℃にて15秒間熱処理をし

た。

このようにして、厚さ6 μ mの二軸配向フィルムを得、巻き取った。

一方、下記に示す組成物をボールミルに入れ、16時間混練、分散した後、イソシアネート化合物(バイエル社製のデスモジュールL)5重量部を加え、1時間高速剪断分散して磁性塗料とした。

磁性塗料の組成: 針状Fe粒子 100部 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 15部 (積水化学製エスレック7A)

熱可塑性ポリウレタン樹脂 5部 酸化クロム 5部 カーボンブラック 5部 レシチン 2部 脂肪酸エステル 1部 トルエン 50部 メチルエチルケトン 50部 シクロヘキサノン 50部 この磁性塗料を上述のポリエチレン-2, 6-ナフタレートフィルムの片面に塗布厚さ2 μ mとなるように塗布し、次いで2500ガウスの直流磁場中で配向処理を行ない、100°Cで加熱乾燥後、スーパーカレンダー処理(線圧200kg/cm、温度80°C)を行ない、巻き取った。この巻き取ったロールを55°Cのオープン中に3日間放置した。

さらに下記組成のバックコート層塗料を厚さ1 μ mに塗布し、乾燥させ、さらに8mmに裁断し、磁気テープを得た。

バックコート層塗料の組成: カーボンブラック 100部 熱可塑性ポリウレタン樹脂 60部 イソシアネート化合物 18部 (日本ポリウレタン工業社製コロネートL)

シリコンオイル 0.5部 メチルエチルケトン 250部 トルエン 50部 得られたフィルム及びテープの特性を表2に示す。この表から明らかなように、耐デラミ性、巻き取り性も良く、電磁変換特性、スキュー特性、走行耐久性、%も良好であった。

実施例6 実施例5における添加不活性固体粒子の代わりに、小粒径粒子として平均粒径0.1 μ mの単分散シリカ粒子を0.02重量%含有させ、他は同様にして未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを速度差をもった2つのロール間で120°Cの温度で5.

2倍延伸し、更にテンターによって横方向に4.3倍延伸し、その後220°Cで10秒間熱処理をした。更に110°Cに加熱されたオープンにより浮遊熱処理を実施し、これにより0.3%弛緩処理した、厚み4.5 μ mの二軸配向フィルムを得た。

以下、実施例5と同様にしてテープを得た。この結果を表2に示す。実施例1と同様に良好な結果が得られた。

実施例7 添加する不活性固体粒子は実施例6と同様にして、酸成分として4,4'-ジフェニルジカルボン酸を全酸成分あたり3mol%含有するポリエチレン-2,6-ナフタレートを実施例5と同様にしてフィルムおよびテープを得た。この結果を表2に示す。実施例5と同様に良好で特に耐デラミ性が良い結果が得られた。

表 2

		単 位	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリマー種類		—	PEN	PEN	PEN (4,4'-D 共重合)
添加粒子	種 類	—	シリカ	シリカ	シリカ
	粒 径	μm	0.1	0.1	0.1
	添加量	重量%	0.3	0.2	0.2
	種 類	—	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム	炭酸カルシウム
	粒 径	μm	0.6	0.6	0.6
	添加量	重量%	0.015	0.015	0.015
フィルム厚み		μm	6	4.5	6
ヤング率	縦方向 (MD)	kg/mm^2	890	860	850
	横方向 (TD)	kg/mm^2	580	560	560
αt (TD)		$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	15.0	16.0	16.0
αh (TD)		$\times 10^{-6}/\%RH$	13.0	14.0	14.0
縦方向に荷重をかけたときの横方向の収縮率 P		ppm/g	6.1	6.4	6.5
$P - \frac{(\alpha t + \alpha h)}{10}$		—	3.3	3.4	3.5
表面粗さ (WRa)		nm	5.0	4.0	4.5
熱収縮率 TD (65°C × 9 日)		%	0.008	0.004	0.006
エラーレート		ケ/トラック	3	3	3
電磁変換特性		dB	+0.3	+0.7	+0.5

発明の効果 本発明によれば、フィルムが薄く、寸法安定性に優れ、特にフィルム長手方向(縦方向)に負荷が掛かったときの幅方向(横方向)の寸法変化が少なく、磁気記録・再生時のエラーレートの少ない、トラックずれによるエラーレート発生がなく、かつ出力特性に優れた磁気記録媒体、特にデジタルデータストレージテープとして有用な二軸配向ポリエステルフィルムを提供することができる。

図面

【図1】

図 1

